

B2



⑲ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 04 573 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 04 573.8
㉑ Anmeldetag: 12. 2. 92
㉒ Offenlegungstag: 19. 8. 93

㉓ Int. Cl.⁵:
C 02 F 1/28
C 02 F 1/00
C 02 F 1/48
B 01 D 5/00
B 01 D 53/34
C 09 K 3/32
// B01J 20/26,20/34,
C08L 25/02,C08J
3/24

DE 42 04 573 A 1

㉔ Anmelder:
alpha-Tech GmbH Technologie für Chemie und
Umweltschutz, O-1170 Berlin, DE

㉕ Erfinder:
Aster, Detlef, O-1170 Berlin, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉖ Verfahren zur Reinigung kontaminierten Grundwassers

㉗ Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Reinigung kontaminierter Grund-, Bodenwasch-, Oberflächen- und Sickerwässern auf adsorptivem Wege unter Verwendung von durch einen Nachvernetzungsprozeß hergestellten regenerierbaren Polymeradsorbentien. Das Anwendungsgebiet der Erfindung ist der Umweltschutz und die Sanierung kontaminierter Gebiete.

DE 42 04 573 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von kontaminierten Grundwässern, Bodenwaschwässern, Sickerwässern und Oberflächenwässern auf adsorptivem Wege. Das Anwendungsgebiet der Erfindung ist der Umweltschutz im weitesten Sinne, einschließlich der Lösung von Sanierungsaufgaben.

Charakterisierung der bekannten technischen Lösungen

Das vorgeschlagene Verfahren betrifft die Reinigung mit organischen Chemikalien und Lösungsmitteln verunreinigten Wassers, insbesondere von kontaminierten Grund-, Sicker- und Oberflächenwässern sowie Waschwässern aus Bodenwaschanlagen, auf adsorptivem Wege.

Für die Reinigung kontaminierter Grundwässer stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung. Biologische Verfahren haben den Vorteil, daß die im Wasser enthaltenen Schadstoffe durch Mikroorganismen abgebaut werden, jedoch sind solche Verfahren allgemein sehr zeitaufwendig und benötigen ein relativ konstantes Prozeßregime. Ein weiterer Nachteil solcher Verfahren kann darin gesehen werden, daß solche Reinigungsanlagen kontinuierlich belüftet werden müssen und daß auch die Zuführung bestimmter Nährstoffe erforderlich werden kann. In der Offenlegungsschrift DE 39 13 225 wird von H. Thießen und C. Friedrich ein Verfahren zur Reinigung von Grund- und Oberflächenwasser durch mikrobiellem Abbau in einem Bioreaktor beschrieben, wobei dem Reaktor Nährstoffe zuzugeben sind. Ein anderes Verfahren wird von M. Köstner in der DE 39 17 595 geschildert. In diesem sollen leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe aus kontaminierten Grund- und Oberflächenwässern ebenfalls mikrobiologisch abgebaut werden. Im Gegensatz zur DE 39 13 225 sollen nach diesem Verfahren örtlich angesiedelte Mikroorganismen isoliert, in einem Inokulum angezüchtet und schließlich auf Trägermaterialien aufgebracht werden. Der für die Isolierung und Anzucht der Mikroorganismen erforderliche Zeitaufwand steht insbesondere dem Bau flexibler Anlagen entgegen, weswegen solche Verfahren nur begrenzte Anwendung finden.

Ein chemisches Verfahren zur Reinigung von Grundwässern beschreibt O.P. Becker in seiner Offenlegungsschrift DE 35 09 553. Durch Bohrlöcher wird gebrannter Kalk oder Kalziumhydroxid in das Erdreich gepreßt, das mit dem im Grundwasser gelösten Kohlendioxid zu Kalziumhydrogenkarbonat reagiert. Bei der exothermen Reaktion des Kalklöschens entsteht Wärme und das Grundwasser erwärmt sich in beträchtlichem Maße. Dadurch werden die im Wasser gelösten Schadstoffe ausgetrieben. Eine andere Variante dieses Verfahrens beschreibt die Einbringung von Wasserstoffperoxid oder Natriumperoxid, wodurch gelöste Schadstoffe im Grundwasser oxidiert werden sollen. Abgesehen von den Kosten und möglichen Schwierigkeiten bei der Durchführung der geschilderten Prozesse kann doch die zusätzliche Eintragung von Chemikalien als problematisch betrachtet werden. Eine weitere Möglichkeit zur in situ Reinigung des Grundwassers beschreibt das DE 40 06 435 von der PROCUREMENT & PROJECTS GmbH. In das Grundwasser werden Gasperlen, vorzugsweise Kohlendioxid, eingetragen. Die Gasperlen steigen nach oben und treiben die im Grundwasser gelösten Schadstoffe aus. Ähnlich funktioniert auch ein in der DE 34 37 195 offengelegtes Verfahren, bei dem

Preßluft in das Grundwasser eingeblasen und die mit Schadstoffen angereicherte Bodenluft mit Hilfe eines Unterdruckes abgesaugt und gereinigt wird. Die DE 36 25 488 beschreibt eine Verbesserung dieses Verfahrens dadurch, daß die Luft durch Unterdruck eingesaugt wird und in der DE 38 05 200 dadurch, daß die Durchlaßfläche im Bereich der Grundwasseroberfläche erweitert wurde. Allerdings haben solche Stripp-Verfahren alle den Nachteil, daß sie sich nur für leichtflüchtige Schadstoffe eignen und die Abreicherung im Grundwasser besonders bei wasserlöslichen Lösungsmitteln nur bis zu einem gewissen Grad möglich ist. Unbedingt erforderlich ist eine Nachreinigung der Abluft durch geeignete Technik. Entsprechend dem Patent der ZÖBLIN AG (DE 38 42 740) übernimmt die Reinigung des Grundwassers eine im Brunnen befindliche Einrichtung wie z. B. eine Stripp-Kolonne, Aktivkohlebett oder ein Ionenaustauscher. Die notwendige wesentlich vergrößerte Weite des Bohrloches führt zu einer Erhöhung der Bohrkosten. Nicht erläutert ist weiterhin die Frage der Regenerierung der Reinigungseinrichtung unterhalb der Erde.

In einem Patent der DIDIER-WERKE AG (DE 33 35 995) wird vorgeschlagen, leichtflüchtige Stoffe einer Vorabtrennung durch Strippen zu unterbinden und die Schadstoffe aus der Gasphase adsorptiv zu binden. Weit verbreitet sind Verfahren, bei denen die Schadstoffe an Aktivkohlen gebunden werden. In der DE 33 24 425 der RALF F. PIEPHO ABWASSTERTECHNIK GmbH wird ein Verfahren zur Abscheidung von Kohlenwasserstoffen aus Grundwasser beschrieben, bei dem das Wasser mit Aktivkohle innig vermischt und anschließend mit einem Trennmittel behandelt wird, so daß die beladene Kohle ausflockt. Die gleiche Firma beschreibt in einer anderen Schrift (DE 35 42 065) ein Adsorptionsverfahren, bei dem Aktivkohle anteilmäßig mit Ionenaustauschern vermischt wurde. Allgemein kann die Bindung von gelösten Schadstoffen an Aktivkohle als Stand der Technik bei der Grundwasserreinigung betrachtet werden. Während sich auf dem Gebiet der Abluftreinigung flüchtige Stoffe aus der Gasphase relativ gut adsorbieren und mit Wasserdampf zum großen Teil auch wieder desorbieren lassen (z. B. METALLGESELLSCHAFT AG Frankfurt: DE 5 45 193; DAIMLER-BENZ AG : DE 30 30 967) treten bei der Verwendung von Aktivkohlen für Adsorptionsverfahren aus der wäßrigen Phase große Probleme auf. Aktivkohlen lassen sich in diesem Fall nicht bzw. nur unter sehr großem Aufwand wieder reaktivieren, wobei ein Masseverlust von bis zu 20% zu verzeichnen ist. Meistens erfolgt diese Reaktivierung der Kohle extern in Drehrohrofen, so daß ein höherer manueller Aufwand für das Entleeren und Neubefüllen der Adsorberapparate erforderlich ist und zusätzliche Kosten für den Transport der beladenen Kohle anfallen. Zudem werden aus diesen Gründen die Adsorberapparate so groß dimensioniert, daß eine möglichst hohe Standzeit gewährleistet werden kann, was andererseits wieder die Investitionskosten erhöht. Die Schwierigkeiten der Desorption von beladener Aktivkohle auf dem Gebiet der Wasserreinigung beschreibt die DE 29 36 839 der Firma CAEG Verfahrenstechnik GmbH. Zur Regeneration des Aktivkohle-Festbettes mit wasserdampfhaltigem Gas ist eine Temperatur von 750 Grad erforderlich. Bedingt durch den erforderlichen hohen Energieaufwand und konstruktive Schwierigkeiten konnten sich Aktivkohle-Verfahren zur Wasserreinigung unter Einbeziehung einer Reaktivierung des Adsorberbettes in dem Apparat in

der Vergangenheit kaum durchsetzen.

Zur Reinigung von relativ hoch belasteten industriellen Abwässern, die als Verunreinigungen hauptsächlich organisch-chemische Komponenten enthalten, werden in neuerer Zeit gelegentlich auch synthetische Adsorberpolymere eingesetzt. Wesentliche Vorteile dieser Adsorbentien sind darin zu sehen, daß sie sich im Gegensatz zu den bisher in der Industrie oft verwendeten Aktivkohlen durch geeignete Methoden relativ leicht regenerieren lassen, wodurch trotz des höheren Preises solcher Adsorberpolymere ein ökonomischer und ökologischer Vorteil erreichbar ist. Beispielsweise wird in dem Patent DD 2 42 800 der Einsatz von Polymeren zur Reinigung belasteter Abwässer in einem Zweisäulen-Apparat beschrieben. Pestizidhaltige Abwasser läßt sich entsprechend der DD 2 49 191 durch Adsorberpolymer reinigen. Eine Regenerierung der Polymere wurde durch Elution mit organischen Lösungsmitteln erreicht. In einem anderen Patent (DD 2 49 248) wurde Butylazetat an Adsorberpolymer gebunden. Stand der Technik der Lösungsmittelregenerierung bei der Adsorption aus der wäßrigen Phase ist es, das Lösungsmittel durch Wasser zu verdrängen, um den Adsorber erneut in die Aufnahmeform zu bringen. Die hierfür erforderliche Waschwassermenge ist relativ hoch (DE 34 01 867). Aus diesem Grund wurde in dem Patent DE 34 01 867 der DIDIER-WERKE AG ein Verfahren beschrieben, bei dem der Adsorber nach der Regenerierung mit einem Gas gespült wird.

Die Anwendung von Adsorberpolymeren auf der Basis von Polystyren/Divinylbenzen-Copolymer und hier-von speziell solcher, die durch Nachvernetzungsreaktionen aus vorgequollenen niedriger vernetzten Polymeren entstanden sind, gehört jedoch noch nicht zum Stand der Technik bei der Reinigung von Grund-, Bodenwasch-, Sicker- und Oberflächenwässern. Diese unterscheiden sich von üblichen Industrieabwässern dadurch, daß sie insbesondere mit Härtebildnern und Huminstoffen befrachtet sind und hierdurch Probleme beim Einsatz üblicher in Gegenwart von Inertmitteln aus den Monomeren polymerisierter Adsorbentien, z. B. durch Kalkverkrustungen oder irreversible Blockierungen, auftreten können. Zudem ist die Schadstoffbelastung im Vergleich zu Industrieabwässern im allgemeinen wesentlich geringer und in ihrer Zusammensetzung vielseitiger. Da der Einsatz von Aktivkohle gegenwärtig zum Stand der Technik bei der Reinigung von Grundwässern und anderen huminstoffhaltigen Wässern zählt, eröffnet der Einsatz neuartiger desorbierbarer Adsorberpolymer bei der Grundwasser-, Bodenwaschwasser-, Sickerwasser- und Oberflächenwasserreinigung neue technologische und technische Möglichkeiten.

Ziel der Erfindung ist es, die Reinigung kontaminierter Grund-, Bodenwaschwasser-, Sicker- und Oberflächenwässer durch Adsorption so durchzuführen, daß ein Wiedereinsatz des Adsorbens möglich wird und die Desorption im gleichen Apparat erfolgt, in dem auch die Adsorption stattfindet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem Kontaminationen aus Grund-, Bodenwasch-, Sicker- und Oberflächenwässern entfernt und die Kontaminanten in angereicherter Form isoliert werden können. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Reinigung der huminstoffhaltigen und härtebildnerhaltigen Wässer auf ad-

sorptivem Wege stattfindet, wobei anstelle der bisher bei der Grundwasserreinigung üblichen Aktivkohle in dem hier beschriebenen Verfahren durch Nachvernetzung hergestellte Adsorberpolymere mit ihren spezifischen Eigenschaften eingesetzt werden und das Sorptionsmittel periodisch einer Regeneration im Adsorberapparat unterzogen wird.

Erfindungsgemäß erfolgt die Entfernung der im Grund-, Sicker-, Bodenwasch- und Oberflächenwasser gelösten organischen Schadstoffe durch Adsorption an polymeren Adsorbentien mit den im Patentanspruch 1 genannten Eigenschaften. Entsprechend dem Stand der Technik ist eine befriedigende Reinigung von Grund-, Oberflächen-, Bodenwasch- und Sickerwässern außer durch solche Prozesse wie Verdampfung, biologischer Schadstoffabbau, Reversosmose oder Ionenaustausch auch durch Adsorption an Aktivkohlen möglich, wobei die Effektivität des Einsatzes der unterschiedlichen Verfahren durch die Art der im Wasser enthaltenen Kontaminanten bestimmt wird. Insbesondere bei Belastungen der Grund-, Bodenwasch-, Oberflächen- bzw. Sickerwässer mit organischen Schadstoffen, Lösungsmittelresten und/oder bei hohen AOX-Werten hat die Aktivkohle-Adsorption gegenüber anderen Verfahren deutliche Vorteile (z. B. Energieeinsparung, geringe Investitionskosten, geringe Störanfälligkeit, guter Reinigungseffekt). Wie bereits erwähnt wurde, lassen sich jedoch Aktivkohlen nicht bzw. mit nur sehr großem Aufwand regenerieren, so daß der Einsatz regenerierbarer Adsorbentien vorteilhaft wäre.

Orientierende Versuche zur Substitution der Aktivkohlen durch handelsübliche Adsorberpolymere auf der Basis von Polystyren/Divinylbenzen-Copolymeren (z. B. Amberlite XAD 2 und XAD 4 sowie Wofatit EP 61) brachten keine befriedigenden Resultate bezüglich der erreichbaren Wassereinheiten. Zudem traten technische Schwierigkeiten nach der Desorption auf. Erst durch Verwendung von Adsorberpolymeren, die auf der gleichen chemischen Grundstruktur basieren, aber durch die Nachvernetzung vorgequollener niedriger vernetzter Ausgangspolymere entstanden sind (z. B. FK 1843, Wofatit EP 63), war eine ausreichende Verringerung der Schadstoffe möglich. Das ist um so erstaunlicher, als beide Adsorberpolymeren-Typen sich chemisch fast identisch sind und über vergleichbare Oberflächen verfügen. Überraschend war ferner, daß diese Polymere entgegen den Erwartungen nicht von in den Grund-, Sicker-, Bodenwasch- und Oberflächenwässern enthaltenen Huminstoffen blockiert werden können und somit annähernd ihre Kapazität für Schadstoffe beibehalten.

Im Gegensatz zu den bisher zur Grund-, Sicker- und Oberflächenwasser-Sanierung eingesetzten Aktivkohlen erfolgt bei den Adsorberpolymeren die Bindung der Schadstoffe nicht nur an der Oberfläche, sondern zum großen Teil auch in der Polymermatrix selbst, was unter anderem auch durch ein Aufquellen der Adsorberteilchen zu beobachten ist. Aktivkohlen können nicht quellen, so daß ihre Aufnahmekapazitäten insbesondere im oberen Konzentrationsbereich bei vergleichbaren spezifischen Oberflächen kleiner sind. Der Unterschied zu Aktivkohlen besteht außerdem darin, daß Adsorberpolymere über eine relativ homogene Oberfläche verfügen. Durch den Verkohlungs- und nachfolgenden Aktivierungsprozeß werden bei der Herstellung von Aktivkohlen außer den gewünschten Poren auch eine sehr heterogene Oberfläche und eine Vielzahl sogenannter aktiver Zentren gebildet, die über eine hohe Adsorptionsenergie verfügen und günstig für die Adsorptions-

leistung der Aktivkohlen sind, aber auch andererseits deren Resorption stark behindern. Gleichzeitig sorgen polare Gruppen auf der Aktivkohlenoberfläche dafür, da Aktivkohlen durch Wasser benetzt werden können. Sie eignen sich damit auch gut für die Entfernung von Schadstoffen aus Abwässern und Grund-, Sicker- sowie Oberflächenwässern.

Adsorberpolymere auf der Basis von Styrol/Divinylbenzen-Copolymeren besitzen dagegen eine sehr homogene Oberflächenstruktur. Bekanntlich gilt Polystyren als in Wasser unlöslich und wasserabstoßend. Gleichfalls werden auch die bisher bekannten unpolaren Adsorberharz-Typen auf der Basis von Polystyren/Divinylbenzen-Copolymer (z. B. Amberlite XAD 2 und XAD 4, Wofatit EP 61) nach dem Trocknen ohne spezielle durch Nachvernetzung von vorgequollenem niedriger vernetzten Ausgangspolymer entstandene Styren-Polymere, wie sie unter anderem in den Patentschriften DD 2 92 850 und DD 2 49 703 beschrieben sind, überraschend auch im getrockneten Zustand eine gute Benetzbarkeit. Hierdurch ist gewährleistet, daß nach der Regeneration der Adsorber bei höheren Temperaturen die Polymere ausreichend benetzbar bleiben und ohne technische Schwierigkeiten voll für weitere Adsorptionszyklen verfügbar sind. Die das vorliegende Patent betreffende Polymere sind durch eine deutliche Mikroporosität sowie durch einen geringen Restchlorgehalt von etwa 5 bis 0,1%, meistens von 0,5 bis 3%, und durch eine spezifische Oberfläche von über 500 m²/g, vorzugsweise von über 1000 m²/g, gekennzeichnet.

Der Einsatz der Adsorberpolymere zur Reinigung von Grund-, Sicker- und Oberflächenwasser kann sowohl in batch- als auch im Wirbelschicht- oder Säulen- Prozessen stattfinden, wobei die Anwendung von Säulenapparaten bevorzugt wird. Bei dem Reinigungsprozeß durchströmt das kontaminierte Wasser einen oder nacheinander mehrere Adsorberapparate, wobei die im Wasser gelösten organischen Schadstoffe an die in den Adsorberapparaten befindlichen Adsorberpolymere gebunden werden.

Eine Vorbehandlung des zu reinigenden Wassers ist besonders bei Grund-, Bodenwasch-, Sicker- und Oberflächenwässern oftmals notwendig, um eine allmähliche Verstopfung des Adsorberbettes zu vermeiden. Ungelöste Feststoffe wie Sand und unlösliche organische Begleitstoffe lassen sich durch Siebung bzw. Filtration abtrennen. Der Ablagerung von Kalk wird durch magnetische Wasserbehandlung vorgebeugt. Hierbei werden entsprechend der Theorie Kristallisationskeime im Wasser durch Aufbrechen von Wasserkomplexen infolge von Resonanzerscheinungen beim Durchströmen eines Magnetfeldes freigesetzt. Durch die Freisetzung von Kristallisationskeimen kommt es in dem übersättigten kalziumkarbonathaltigen Wasser zu einer Spontankristallisation des Kalks im strömenden Wasser. Eine Ablagerung (Inkrustation) fester Kalkschichten an der Wandung von Rohrleitungen soll dadurch vermieden werden. Das für die Kristallkeimbildung erforderliche Magnetfeld kann in bekannter Weise sowohl durch den Einbau von Permanentmagneten in die Zulaufleitung als auch durch elektrische Magnetfelder (z. B. stromdurchflossene Ringspulen) erzeugt werden. Überraschend zeigte es sich, daß entgegen anfänglichen Befürchtungen die gebildeten Kalkniederschläge sich nicht in den Poren der Polymeradsorbentien absetzen und damit auch nicht zu einer Blockierung der Oberfläche beitragen. Erfreulicherweise fand eine Ablagerung von Kalk nur locker zwischen den Polymerkörnern der Adsorber-

schicht statt, aber nicht direkt auf der Oberfläche der Adsorbentien bzw. in deren Poren. Die durch Einwirkung magnetischer Felder erzeugten Kalkteilchen sind so feinkörnig, daß sie problemlos beim Regenerieren des Adsorberbettes mit ausgespült werden können und demzufolge keine bleibende Verstopfungsgefahr besteht.

Die adsorptive Reinigung der Grund-, Bodenwasch-, Sicker- und Oberflächenwässer erfolgt vorzugsweise derart, daß das kontaminierte Wasser von unten nach oben durch eine bzw. mehrere mit dem Adsorberpolymer gefüllte Adsorbersäulen strömt. Es ist aber auch die entgegengesetzte Strömungsrichtung oder ein Einsatz in Wirbelschichten, Kaskaden oder Rührgefäßen denkbar. Im Falle der Anwendung der von Säulen sind verschiedene Technologien möglich. Bei der Verwendung einer einzigen Säule muß periodisch der Zufluß des Grund-, Bodenwasch-, Sicker- oder Oberflächenwassers unterbrochen und die Säule regeneriert werden, während bei der Zweisäulen-Technologie beide Säulen wechselseitig zu beladen bzw. regenerieren sind. Der Einsatz mehrerer hintereinander geschalteter Säulen zur Reinigung der huminstoffhaltigen kontaminierten Wässer ist besonders in solchen Fällen vorteilhaft, bei denen die Austauschzonen sehr langgezogen sind oder in Fällen des Vorhandenseins mehrerer Kontaminanten mit unterschiedlichen Bindungsaffinitäten zum Adsorberpolymer. In solchen Fällen empfiehlt es sich, die Säulen der Reihe nach zu beladen und, beginnend mit der ersten Säule, jeweils eine Säule zu regenerieren, während die nachfolgenden Säulen und eine inzwischen nachgeschaltete frisch regenerierte Säule weiterbeladen werden. Mit diesem Verfahren ist eine möglichst vollständige Ausnutzung der Adsorberkapazitäten und eine effektive Verfahrensgestaltung trotz langer Stoffaustauschzonen gewährleistet.

Die adsorptive Reinigung der Grund-, Bodenwasch-, Sicker- und Oberflächenwässer erfolgt vorzugsweise bei der Temperatur, bei der die kontaminierten Wässer gefördert werden, also bei etwa 10 bis 30 Grad Celsius. Es sind aber auch hiervon abweichende Temperaturen denkbar (z. B. 0 bis 60 Grad), wenn hierfür technologische oder physikalisch-chemische Notwendigkeiten bestehen. Voraussetzung ist ein genügend hohes Adsorptionsvermögen, was in dem Bereich 0–60 Grad Celsius noch gewährleistet werden kann. Die Strömungsgeschwindigkeit im Adsorberbett richtet sich nach der Adsorptionsgeschwindigkeit während des Reinigungsprozesses. Allgemein sind Strömungsgeschwindigkeiten von 0,5 bis 50 m/h anwendbar, wobei bei den höheren Geschwindigkeiten die Adsorberschicht in der Säule angehoben und die Adsorption in der Schwebebett-Technologie betrieben wird. Diese Geschwindigkeiten sind jedoch wegen der damit verbundenen Streckung der Beladungszone nur bei sehr gut und schnell adsorbierenden Stoffen und/oder sehr langen Adsorbersäulen bzw. mehreren hintereinandergeschalteten Säulen sinnvoll. Vorgezogen wird ein Bereich von 1 bis 10 m/h, der für die meisten Anwendungsprozesse geeignet ist. Die Regenerierung der Adsorberpolymere erfolgt derart, daß das Polymer erwärmt und mit einem Fluid behandelt wird. Als Fluide eignen sich sowohl gasförmige Medien wie z. B. Wasserdampf, Luft, oder Lösungsmitteldampf, als auch Flüssigkeiten wie z. B. Wasser, wäßrige Lösungen oder Lösungsmittel. Die Erwärmung des Polymers kann sowohl direkt durch Einleitung des erwärmten Fluids in den Apparat als auch indirekt durch Erwärmung der Adsorberfüllung über die Apparate-

wandung bzw. durch spezielle Einbauten erfolgen. Es ist sowohl ein kontinuierlicher Strom des Fluids durch den Adsorberapparat als auch eine periodische Füllung und Entleerung des Apparates möglich.

Die Regenerationstemperatur wird sowohl bestimmt durch die spezifischen Eigenschaften des adsorbierten Stoffes als auch durch die Temperaturstabilität des Absorberpolymers. Untersuchungen zeigten, daß im Bereich um 200 Grad Celsius die Zerstörung des Polymers beginnt, so daß hier seine maximale Anwendungsgrenze liegt. Die untere Desorptionstemperatur ist gegeben durch die Lage der verschiedenen Adsorptionsisothermen. In einigen Fällen kann schon mit einer bedeutenden Desorption bei 70 Grad Celsius gerechnet werden. Aus ökonomischen und technologischen Gründen wird aber ein Temperaturbereich von 100—180 Grad Celsius bevorzugt, wobei die Verwendung von Dampf als desorbierendes Fluid unter Ausnutzung seiner Kondensationswärme besonders günstig ist. Des weiteren sind als Fluid auch Luft, Gase oder erhitztes Wasser anwendbar.

Die vorangehende Verdrängung adsorbierter Schadstoffe durch ein organisches Lösungsmittel oder ein Lösungsmittelgemisch bzw. ein Wasser/Lösungsmittel-Gemisch vor dem eigentlichen Regenerieren des Polymers ist besonders bei hochsiedenden, in Wasser schwer löslichen bzw. fest am Adsorberpolymer anhaftenden Stoffen zu empfehlen. Als Lösungsmittel eignen sich hierfür insbesondere mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel wie z. B. Alkohole, Carbonsäuren und Ketone, aber auch mit Wasser nicht bzw. nur begrenzt mischbare Lösungsmittel wie z. B. Benzin oder Halogenkohlenwasserstoffe, wenn zuvor das Wasser verdrängt wurde und gewährleistet ist, daß diese Lösungsmittel auch wieder problemlos aus dem Polymer entfernt werden können. Ebenso sind auch Mischungen mehrerer Lösungsmittel bzw. Mischungen von Wasser und Lösungsmitteln zur vorangehenden Schadstoffverdrängung anwendbar. Im Anschluß an diese Behandlung ist das Polymer in der oben genannten Weise (Anspruch 4) zu regenerieren.

Die von dem Absorberpolymer verdrängten oder desorbierten Stoffe können auf bekannte Weise auf dem verwendeten Fluid abgeschieden werden. Hierzu eignet sich unter anderem sowohl das Auskondensieren aus Gasströmen als auch die Möglichkeit der Phasentrennung bei Flüssigkeitsmischungen. Im Bedarfsfall kann das verwendete Fluid nach der Schadstoffabtrennung einer absorptiven Nachreinigung unterzogen werden. Eine andere Möglichkeit der Schadstoffentfernung besteht darin, daß man den nach der Desorption im Fluid enthaltenen Schadstoff biologisch abbaut oder chemisch zersetzt. Hierzu eignen sich unter anderem Hydrolyse-Prozesse (z. B. bei Estern) oder Oxidationsprozesse, wobei insbesondere Oxidationsprozesse unter Einwirkung von UV-Bestrahlung (Photooxidation) günstige Ergebnisse liefert.

Beispiele

Beispiel 1

Das kontaminierte Grundwasser eines Industriebetriebes enthält im wesentlichen 20 mg/l Aceton, 2 mg/l Essigester und 1 mg/l Methanol. Das Grundwasser wurde mit einer Pumpe gefördert, durch ein Sieb geleitet und mit einem Permanent-Magneten vorbehandelt. Danach strömt das Wasser von unten nach oben durch eine mit dem Adsorberpolymer Wofatit EP 63 gefüllte Ad-

sorbersäule. Der Durchmesser der Säule beträgt 20 cm, die Höhe des Adsorberbettes betrug 1 Meter. Mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 35 l/h wird das Wasser durch die Säule gepumpt. Am Säulenausgang betrug die Aceton-Konzentration 0,4 mg/l. Essigester und Methanol waren gaschromatografisch nicht mehr nachweisbar. Nach einer Wassermenge von 2300 Liter war allmählich ein Durchbrechen des Acetons zu bemerken. Essigester folgte nach einem Volumendurchsatz von 5300 Liter, während der Durchbruch von Methanol nicht mehr verfolgt wurde.

Das Regenerieren des Adsorbers erfolgt derart, daß Dampf mit einer Temperatur von 140 Grad Celsius von oben nach unten durch den Absorber strömt. Hierbei werden die leichter flüchtigen Schadstoffe aus dem Polymer desorbiert und gelangen dampfförmig zu einem den Adsorbersäulen nachgeschalteten Dephlegmator. In diesem wird der größte Teil des Wasserdampfes kondensiert, während die leichterflüchtigen Schadstoffe in einem Totalkondensator in stark angereicherter Form verflüssigt werden. Der Anteil an Dampf-kondensat beträgt 60 Liter, der Anteil des Schadstoffkondensates (mit Essigester, Methanol und Aceton) etwa 10 Liter (erzielter Anreicherungs-faktor für Aceton in 10 Liter Kondensat etwa 1 : 230). Das Konzentrat wird in einem Reaktionsgefäß mit Ozon versetzt unter Einwirkung von UV-Bestrahlung oxidiert.

Beispiel 2

Das Waschwasser einer Laboranlage zur Bodenwäsche ist mit Phthalsäureestern, Phenol und Lösungsmittelresten verunreinigt. Das Wasser wird nach einer Ab-siebung von Feststoffen durch eine Adsorberanlage geschickt, die aus drei Adsorbersäulen besteht, wovon eine Säule regeneriert wird und die beiden anderen nacheinandergeschaltet zur Reinigung des Wassers dienen. Der Säulendurchmesser beträgt 5 cm, die Höhe des Adsorberbettes 1 Meter, die Säule ist mit einem Adsorberpolymer FK 1843 gefüllt. Mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 Liter/h wird Wasser durch die Säulen gepumpt. Nach etwa 120 Litern ist am Ausgang der letzten Säule ein Durchbrechen des Esters zu bemerken. Nun wird die inzwischen regenerierte Säule dieser nachgeschaltet und dafür die erste Säule aus dem Säulenverbund entfernt und regeneriert.

Der eigentlichen Regenerierung geht eine Verdrängung der gebundenen Schadstoffe durch 5 Liter Aceton voraus. Anschließend wird die Säule von außen auf 120 Grad Celsius erwärmt und Luft durchgeleitet. In einem nachgeschalteten Kondensator werden die aus der Säule austretenden Lösungsmitteldämpfe zurückgewonnen. Die Säule kann anschließend wieder mit Wasser beaufschlagt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung kontaminierter Grund-, Sicker-, Bodenwasch- und Oberflächenwässer auf adsorptivem Wege, dadurch gekennzeichnet, daß zur Reinigung ein im trockenen Zustand mit Wasser benetzbares mikroporöses polymeres Adsorbens auf der Basis Styren/Divinylbenzen-Copolymer mit einer spezifischen Oberfläche größer 500 m²/g, vorzugsweise größer 1000 m²/g, verwendet wird, das durch Nachvernetzung eines vorgequollenen niedriger vernetzten Ausgangspolymers hergestellt wird und das einen Restchlorgehalt von

0,1 bis 5%, vorzugsweise 0,5 bis 3% enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigung des Wassers in der Weise erfolgt, daß das Wasser durch eine oder mehrere mit dem polymeren Adsorbens gefüllte Säulen bei einer Arbeitstemperatur von 0 bis 60 Grad Celsius, vorzugsweise 10 bis 30 Grad Celsius, und einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,5 bis 50 m/h, vorzugsweise von 1 bis 10 m/h, geleitet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zu reinigende Wasser bei Bedarf einer Vorbehandlung durch Siebung und/oder Filtration unterzogen und/oder zur Vorbeugung von Kalk-Inkrustationen in dem Adsorberapparat der Einwirkung eines magnetischen Feldes ausgesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Adsorbens in der Weise regeneriert wird, daß das Adsorbens direkt oder indirekt auf 70 bis 200 Grad Celsius, vorzugsweise auf 100 bis 180 Grad Celsius erwärmt und der desorbierte Stoff durch ein Fluid entfernt wird, wobei als Fluid Luft, Gas, Wasser oder Dampf verwendet werden kann.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Regeneration eine Verdrängung des gebundenen Stoffes durch ein organisches Lösungsmittel, vorzugsweise durch einen Alkohol oder Keton bzw. einer Carbonsäure, oder einem Gemisch organischer Lösungsmittel vorangehen kann, wobei das oder die Lösungsmittel auch als Gemisch mit Wasser Verwendung finden können, und das Adsorbens anschließend nach der unter Anspruch 3 beschriebenen Weise behandelt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die verdrängten bzw. desorbierten Stoffe aus dem Lösungsmittel bzw. Fluid durch bekannte Methoden wie Verdampfung, Kondensation oder Phasentrennung entfernt oder durch biologische und/oder chemische Prozesse wie beispielsweise Oxidation oder Hydrolyse umgesetzt oder zerstört werden und daß das Lösungsmittel oder Fluid ggf. nach einer Zwischenreinigung wiederverwendet werden kann.

DE 42 04 573 A1

Abstract

The invention describes a method of purifying contaminated ground water, ground washing water, surface water and leachate in an adsorptive way using regenerative polymer adsorbent materials produced by means of a secondary cross-linking procedure. The field of application for the invention is environmental protection and the decontamination of contaminated areas.